

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

(11) Publication number: 200113

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 2000256219

(51) Intl. Cl.: C07C233/18 A61K 7/00 A61K 7/17/50 C11D 1/52

(22) Application date: 25.08.00

(30) Priority: 26.08.99 JP 11240402

(43) Date of application publication: 15.05.01

(84) Designated contracting states:

(71) Applicant: KAWAKEN FINE CHEM CO LTD

(72) Inventor: MURAYAMA TOMOHIRO

(74) Representative:

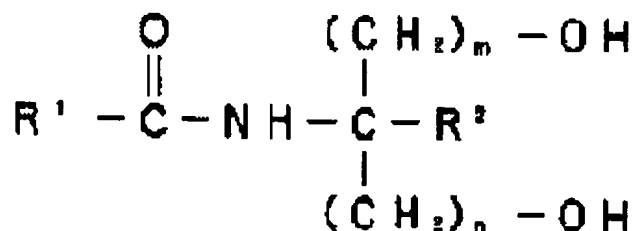
(54) NEW FATTY ACID
ALKANOLAMIDE COMPOUND
AND SURFACTANT
COMPOSITION COMPRISING
THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both an alkanolamide compound which is liquid at normal temperatures and has wide handleability and is excellent in thickening effects and compatibility with various kinds of surfactants and a surfactant composition thereof.

SOLUTION: This fatty acid alkanolamine compound is represented by the general formula

(1) [R¹ is an unsubstituted or an OH-substituted straight-chain or branched chain 6-22C alkyl or 6-22C alkenyl group; R² is H or a 1-5C alkyl group; and m and n are each 1-5] The composition



[R¹ = 無置換又はOH基置換の直鎖又は分岐鎖の

C₆ - C₂₂アルキル又はアルケニル基、R² = H

又はC₁ - C₅アルキル基、m、n = 1 ~ 5]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131132

(P2001-131132A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C 233/18		C 0 7 C 233/18	4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	C 4 H 0 0 3
	7/075	7/075	4 H 0 0 6
	7/50	7/50	
C 1 1 D 1/52		C 1 1 D 1/52	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 23 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-256219(P2000-256219)

(22) 出願日 平成12年8月25日 (2000.8.25)

(31) 優先権主張番号 特願平11-240402

(32) 優先日 平成11年8月26日 (1999.8.26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390003001

川研ファインケミカル株式会社

東京都中央区日本橋堀留町2丁目3番3号

(72) 発明者 村山 智洋

埼玉県川越市今福2835 川研ファインケミカル株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

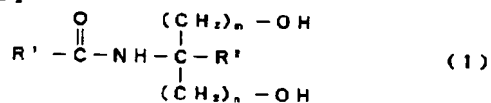
(54) 【発明の名称】 新規な脂肪酸アルカノールアミド化合物及びそれを含有する界面活性剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 常温で液状で取扱性幅が広く、各種界面活性剤に対し増粘効果及び相溶性に優れたアルカノールアミド化合物及びその界面活性剤組成物の提供。

【解決手段】 一般式 (1) の脂肪酸アルカノールアミド化合物、及びそれと界面活性剤との組成物。

【化1】



〔R' = 無置換又はOH基置換の直鎖又は分岐鎖の

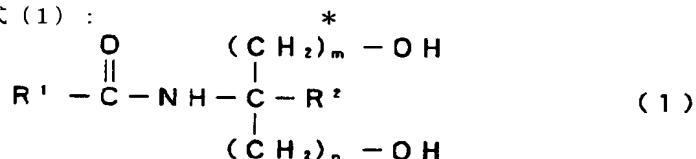
C₁ - C₂₂アルキル又はアルケニル基、R'' = H

又はC₁ - C₁₈アルキル基；m, n = 1 ~ 5〕

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 下記一般式(1)：



【但し、R¹は6～22個の炭素原子を含む、無置換の又は少なくとも1個のヒドロキシル基により置換された、直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を表し、R²は水素原子又は1～5個の炭素原子を含むアルキル基を表し、m及びnは、それぞれ互いに独立に1～5の整数を表す。】により表される脂肪酸アルカノールアミド化合物。

【請求項2】 請求項1に記載の脂肪酸アルカノールアミド化合物と、アニオン、ノニオン、カチオン、両性、双性、及び半極性界面活性剤から選ばれた少なくとも1種とを含有する界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪酸アルカノールアミド型界面活性化合物およびそのそれを含む界面活性剤組成物に関するものである。さらに詳しく述べるならば、本発明は、高い増粘作用を有し、常温で液状であって、新規化学構造を有する脂肪酸アルカノールアミド型界面活性化合物およびそれを含む界面活性剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】洗浄剤組成物の実用上のハンドリング性を向上させるため、或いはこの洗浄剤組成物中にパール剤、研磨剤、又は水不溶性物質を安定に分散させるためには、この組成物の粘度を上昇させることが有効であり、この粘度上昇を目的としていろいろな増粘剤が配合されている。従来の主な増粘技術としては、無機塩例えば塩化ナトリウムなどを洗浄剤組成物に混合して、この洗浄剤組成物のミセルを凝集させる手段、高分子系増粘剤を配合する手段、界面活性剤の分子間に、電気的な相互作用を作用させる手段等が知られている。界面活性剤の分子間に作用する電気的な相互作用を利用する手段としては、アニオン性界面活性剤に脂肪酸アルカノールアミド類を添加する手段が、洗浄剤組成物の調製にしばしば用いられている。

【0003】脂肪酸アルカノールアミド型界面活性剤には、モノアルカノールアミド型、及びジアルカノールアミド型の界面活性剤が包含される。モノアルカノールアミド型界面活性化合物は、他の界面活性剤に対して非常に高い増粘性を示し、少量の添加により所望の効果をを得ることができるが、一般に高融点であってハンドリング性が悪かつ溶解度も低いため、限られた混合比率内で用いなければ、得られる組成物の低温安定性等などが低

いという問題が発生しやすい。モノアルカノールアミド型界面活性化合物の溶解度を上昇させるために、この化合物にエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを付加し、その親水性を向上させたタイプのモノアルカノールアミド型界面活性化合物も知られているが、前記アルキレンオキシドの付加モル数の増大に伴い、その増粘効果が低下するという欠点を生じ、さらに、融点が高くハンドリング性が低いという欠点の改善は認められない。

【0004】一方、ジアルカノールアミド型界面活性化合物は融点が低く、このためハンドリング性は良好であるが、ジアルカノールアミド型化合物の増粘性は、モノアルカノールアミド型化合物にくらべて低いので、所望の増粘効果を得るためには、ジアルカノールアミド型化合物を、モノアルカノールアミド型化合物よりも多量に配合することが必要とされている。

【0005】また、米国特許2927081号及び特開平4-224548号報には、増泡効果などに優れた活性剤として、トリメチロール型のアルカノールアミドが紹介されている。しかしながら、トリメチロール型アルカノールアミドは、アミド形成に用いられた脂肪酸により融点に差異が生じるが一般に高融点であり、モノエタノールアミド型と同様にハンドリング性が不良である。特開平5-78294号報には、原料とに分枝鎖脂肪酸を用いることにより、トリメチロール型アルカノールアミドの融点を低下させハンドリング性を改善しようという試みが記載されているが、分枝鎖脂肪酸自体が高価であるため、この方法は経済的に不利である。上記の状況に鑑み、新規な増粘性化合物の開発が強く望まれている。

【0006】

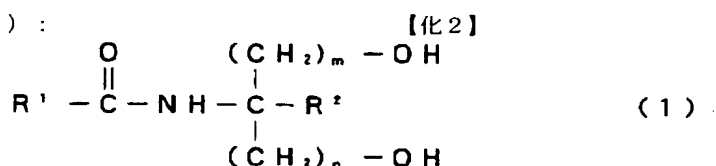
【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い増粘作用を有し、しかも常温で液状であってハンドリング性の優れている新規な脂肪酸アルカノールアミド型界面活性化合物、およびそれを含む界面活性剤組成物を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、新規な特定脂肪酸アルカノールアミド化合物が室温で液状であり、ハンドリング性がよく、各種アニオン性界面活性剤に添加すると、非常に高い増粘作用、起泡力・泡質の改善、及び低温安定性の向上等の優れた性能を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明の脂肪酸アルカノールアミド型

化合物は、下記一般式(1)：



〔但し、 R^1 は6～22個の炭素原子を含む、無置換の又は少なくとも1個のヒドロキシル基により置換された、直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を表し、 R^2 は水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m 及び n はそれぞれ互いに独立に1～5の整数を表す。〕により表される化合物である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(1)により示される脂肪酸アルカノールアミド型界面活性化合物は、一般式(2)により表される高級脂肪酸：

【化3】



〔 R^1 は前記と同じであり、 Y 、 Z は、各々互に独立に、水素原子又は、6～22個の炭素原子を含む無置換の、又は少なくとも1個のヒドロキシル基により置換された、直鎖又は分岐鎖のアシル基を示す。〕、或は、一般式(5)により表される高級脂肪酸ハロゲン化物：

【化6】



〔式中 R^2 は水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m 及び n は、それぞれ互いに独立に1～5の整数を表す。〕とを、反応させることにより製造することができる。上記反応は触媒の存在下に行われてもよく、又は触媒の不存在下に行われてもよい。本発明の界面活性剤組成物は、一般式(1)の脂肪酸アルカノールアミド化合物を含有するものである。

【0010】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の調製に用いられる一般式(2)の脂肪酸としては、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、

*〔但し R^1 は炭素原子6～22個を含む、無置換の又は少なくとも1個のヒドロキシル基により置換された、直鎖又は分岐鎖のアルキル基またはアルケニル基を表す。〕、一般式(3)により表される高級脂肪酸アルキルエステル：

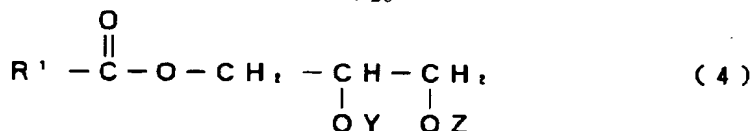
【化4】



〔 R^1 は前記と同じであり、 R^3 は1～3個の炭素原子を含むアルキル基を表す。〕、一般式(4)により表される脂肪酸グリセリド類化合物：

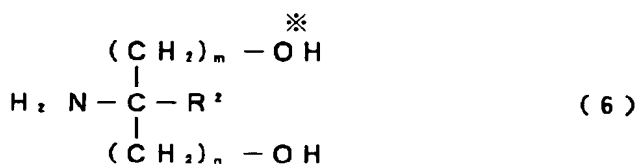
【化5】

*20



※〔 R^1 は前記と同じであり、 X はハロゲン原子を表す。〕と、下記一般式(6)のアルカノールアミン化合物：

【化7】



オレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。また、前記一般式(3)で表される脂肪酸アルキルエステルとしては、例えばカプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリン酸メチル、カプリン酸エチル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸エチル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸エチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、イソステアリン酸メチル、イソステアリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、リシノール酸メチル、リシノール酸エチル、12-ヒドロキシステアリン酸メチル、12-ヒドロキシステ

アリン酸エチル等、及びそれらの混合物が挙げられる。また、前記一般式(4)で表される脂肪酸グリセライドとしては、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の天然油脂及びこれらの混合物が挙げられる。

【0011】また、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の調製に用いられる前記一般式(5)で表される脂肪酸ハロゲン化物としては、例えばカプリル酸ブロマイド、カプリル酸クロライド、カプリン酸ブロマイド、カプリン酸クロライド、ラウリン酸ブロマイド、ラウリン酸クロライド、ミリスチン酸ブロマイド、ミリスチン酸クロライド、パルミチン酸ブロマイド、パルミチン酸クロライド、ステアリン酸ブロマイド、ステアリン酸クロライド、イソステアリン酸ブロマイド、イソステアリン酸クロライド、オレイン酸ブロマイド、オレイン酸クロライド、リシノール酸ブロマイド、リシノール酸クロライド、12-ヒドロキシステアリン酸ブロマイド、12-ヒドロキシステアリン酸クロライド等、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0012】また、前記一般式(6)のアルカノールアミンにおいて、 R^2 は、水素原子又は $C_1 - C_5$ アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基であり、特に水素原子、メチル基、又はエチル基であることが好ましく、増粘効果が高いという点から、メチル基又はエチル基であることが更に好ましい。前記一般式において、 R^2 が水素原子である場合、 $m \neq n$ のとき、得られるアルカノールアミンの増粘効果は、 $m = n$ のときに比べて増大する。

【0013】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の調製において、脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル、脂肪酸ハロゲン化物、または、脂肪酸グリセライド化合物などの脂肪酸成分と、アルカノールアミンとの反応は、反応を完結するために、及び反応時間を短くするために、アミン過剰の条件下で行うことが好ましく、脂肪酸成分とアルカノールアミン成分との反応仕込みモル比は1:1~1:3、であることが好ましく、1:1.05~1:2であることがさらに好ましい。モル比が1:3より低くなると、反応完結の点からは問題ないが、残留する過剰のアミンを留去する工程が長くなること等のコスト上の不利を生ずるから実用的ではない。

【0014】上記アルカノールアミド生成反応は、無溶媒でも行うことができるし、また原料の混合を促進するために溶媒を使用することもできる。使用し得る溶媒としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、及びプロピレングリコール等が挙げられる。溶媒は、脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル、脂肪酸ハロゲン化物、又は脂肪酸グリセライド化合物の合計重量に対し、その0.1~10重量倍用いることが好まし

い。

【0015】本発明において、一般式(2)の脂肪酸と一般式(6)のアルカノールアミン化合物と反応により一般式(1)のアルカノールアミド化合物を得る場合、反応温度は80℃~250℃にコントロールされることが好ましく、100℃~200℃がより好ましく、特に120℃~180℃がさらに好ましい。反応温度が250℃より高くなると、得られる反応物製品が着色してしまうので好ましくない。また、それが80℃未満では反応速度が過度に遅いので好ましくない。反応時間は反応温度により異なるが、通常30分~30時間であることが好ましい。

【0016】本発明において、一般式(3)の脂肪酸アルキルエステルと一般式(5)のアルカノールアミン化合物との反応により一般式(1)のアルカノールアミン化合物を得る場合、反応温度は30℃~250℃であることが好ましいが、50℃~200℃であることがより好ましく、特に70℃~180℃であることがさらに好ましい。反応温度が250℃をこえると、反応生成物が着色してしまうので好ましくない。また、反応温度が30℃未満では反応が完全に進行しないので好ましくない。

【0017】本発明において、一般式(5)の脂肪酸ハロゲン化物と一般式(6)のアルカノールアミン化合物との反応により一般式(1)のアルカノールアミド化合物を得る場合、反応温度は-30℃~100℃であることが好ましく、-10℃~80℃であることがより好ましく、特に0℃~50℃であることがさらに好ましい。反応温度が100℃をこえると、脂肪酸ハロゲン化物の分解が起こるので好ましくない。また、反応温度が-30℃未満では反応速度が遅いので好ましくない。反応時間は反応温度により異なるが、通常30分~30時間であることが好ましい。反応は水溶液中で行うことが好ましいが、必要に応じてジエチルエーテル、又はテトラヒドロフラン等の有機溶媒中で行うこともできる。また、これら有機溶媒と水との混合溶媒中で行うこともできる。反応溶液のpH値は、7~14であることが好ましく、8~12であることが特に好ましい。また、反応は反応を促進するために前記塩基性触媒を使用してもよい。

【0018】又上記アルカノールアミド化合物生成反応は無触媒でも進行するが、反応を促進するために、塩基性触媒を使用してもよい。塩基性触媒としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、水素化ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等が挙げられ、アシル基供給源である脂肪酸、または脂肪酸アルキルエステル、脂肪酸ハロゲン化物脂肪酸グリセライド化合物に対し、0.01~20重量%の添加量で用いられることが好ましく、特に0.1~10重量%の範囲で使

用されることがより好ましい。

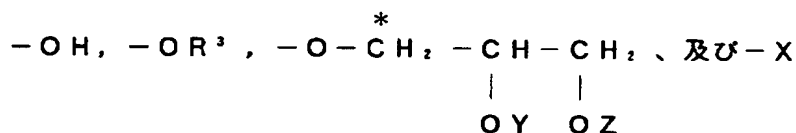
【0019】前記一般式(1)の脂肪酸アルカノールアミド化合物の合成においてアシル基源として用いられる一般式(2)、(3)、(4)及び(4)の化合物を、下記一般式(7)：

【化8】



*〔但し、式(7)中、Aは、下記式の基：

【化9】

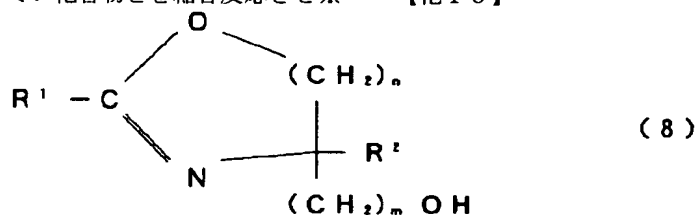


10

を表し、 R^1 、 R^3 、Y、Z及Xは前記規定の通りである。〕により表わすとき、一般式(7)の化合物と一般式(6)のアルカノールアミン化合物とを縮合反応させ※

※と、一旦合成された一般式(1)の脂肪酸アルカノールアミド化合物が、分子内脱水し、一般式(8)：

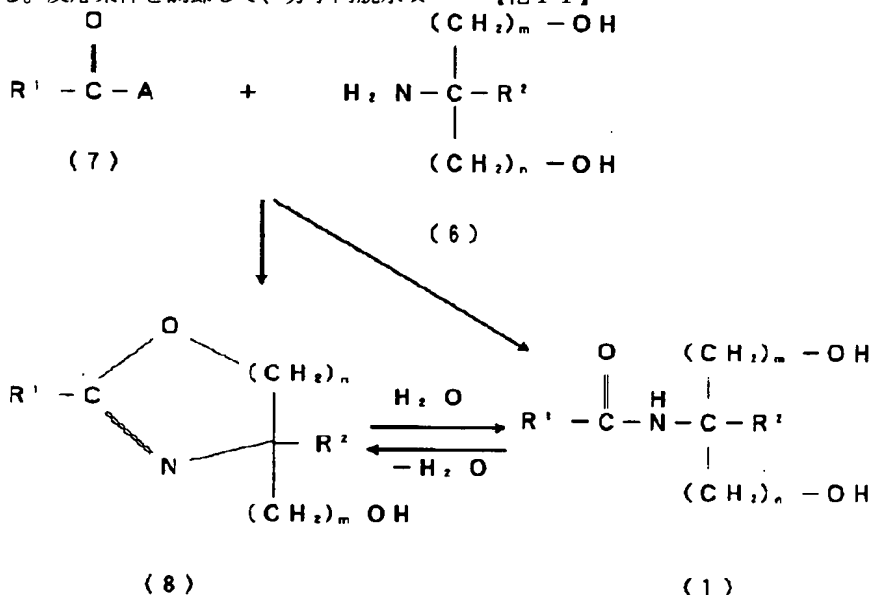
【化10】



〔式(8)中、 R^1 、 R^2 及びnは前記規定の通りである。〕で表される窒素及び酸素原子含有複素環化合物を生成することがある。反応条件を調節して、分子内脱水★

★を生じないようにすることも可能である。しかし、工業的には、下記反応工程：

【化11】



により、一般式(8)の複素環化合物を合成し、この反応系に所定量の水を添加して、一般式(8)の複素環化合物を加水分解して、一般式(1)の目的脂肪酸アルカ

ノールアミド化合物を合成することが有用である。

【0020】窒素及び酸素原子含有複素環化合物(8)

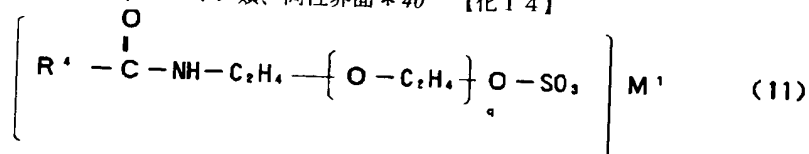
50 の加水分解反応は、水中、または水と炭素数1～6の低

級アルコールの混合溶媒中で行われることが好ましい。ここで用いられる低級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等を用いることができる。加水分解反応は空気雰囲気下で行われてもよく、又は窒素雰囲気下で行われてもよく、反応温度は50~150℃であることが好ましく、60℃~120℃であることがより好ましく、70℃~100℃であることがさらに好ましい。反応温度が150℃をこえると、反応生成物がはげしく着色することがあり、また副生成物が増加することがあるので好ましくない。また、それが50℃未満では反応速度が遅いので実用上不利になることがある。又反応は無触媒でも進行するが、反応を促進するために酸性触媒、又は塩基性触媒を使用してもよい。酸性触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、及び亜リン酸等を用いることができ、また、塩基性触媒としては炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、及びリン酸ナトリウム等を用いることができる。触媒の使用量は、式(7)の化合物の重量に対し、0.01~20重量%であることが好ましく特に0.1~10重量%であることがより好ましい。反応時間は反応温度により異なるが、通常30分~30時間であることが好ましい。

【0021】反応終了後得られた式(1)のアルコールアミド化合物は、実際の使用に差し支えの無い範囲で、不純物を含んでいてもよい。製品の性能、品質などの向上が必要な場合には、不純物含有アルコールアミド化合物をカラムクロマトグラフィー、活性炭処理、蒸留等の常法に供して精製した後に使用することもできる。

【0022】本発明の式(1)のアルコールアミド化合物を洗浄剤又は化粧料等中に配合する場合の配合量には限定はないが、得られる組成物の合計重量に対し、0.1~90重量%であることが好ましく、特に0.5~50重量%であることがより好ましい。

【0023】以下本発明の脂肪酸アルコールアミドの洗浄剤配合における特徴に関して詳細に述べる。本発明の脂肪酸アルコールアミドは、アニオン類、両性界面*

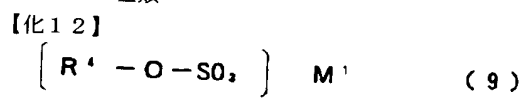


〔式中R⁴は炭素数10~18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルコールアミンを表し、qは1~5の整数を表し、pはM¹の電荷数と同一の整数を表す。〕

*活性剤類、両性界面活性剤類との配合により、配合組成物の粘度を上昇させる効果、起泡性改良する効果、溶解性を改善する効果、使用感を改善する効果を有する。アニオン類、両性界面活性剤類、両性界面活性剤類の中で特に硫黄を含有するアニオン及び両性界面活性剤、と組み合わせることにより、高い増粘効果が得られる。これらの界面活性剤について下記に詳しく説明する。

【0024】1. 硫酸エステル型アニオン

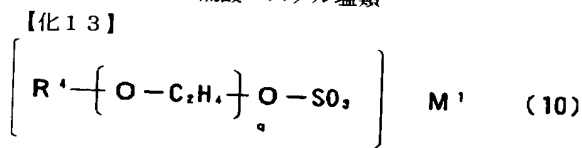
(1) 下記一般式(9)により表される高級アルキル硫酸エステル塩類



〔式中R⁴は炭素数10~18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルコールアミンを表し、pはM¹の電荷数と同一の整数を表す。〕

好適な一般式(9)の高級アルキル硫酸エステル塩としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等を用いることができる。

【0025】(2) 下記一般式(10)により表されるアルキルエーテル硫酸エステル塩類



〔式中R⁴は炭素数10~18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルコールアミンを表し、qは1~5の整数を表し、pはM¹の電荷数と同一の整数を表す。〕好ましい式(10)の界面活性化合物としては、例えばPOEラウリル硫酸トリエタノールアミン、及びPOEラウリル硫酸ナトリウムなどが用いられる。

【0026】(3) 下記一般式(11)のポリオキシエチレン高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩類

【化14】

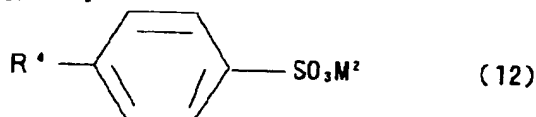
一般式(11)の界面活性化合物の好適な例としては、POEラウリン酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム塩及びPOEやし油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム塩等がある。

11

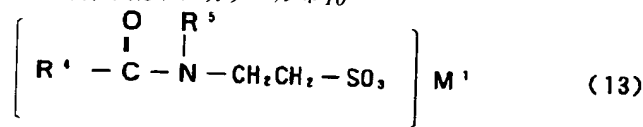
【0027】2. スルホン酸型アニオン類

(1) 下記一般式(12)により表されるアルキルベンゼンスルホン酸塩類

【化15】

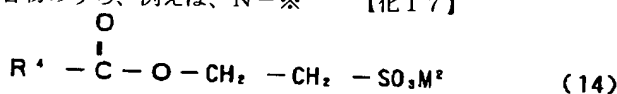


[式中R⁴は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M²はアルカリ金属、又はアルカノール*10



[式中R⁴は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R⁵は水素原子、メチル基及びエチル基から選ばれる置換基を表し、M¹はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカノールアミンを表し、pはM¹の電荷数と同一の整数を表す。]

一般式(13)の界面活性化合物のうち、例えば、N-※

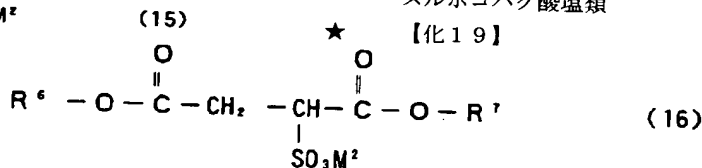
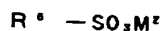


[式中R⁴は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M²はアルカリ金属、又はアルカノールアミンを表す。]

一般式(14)の界面活性化合物において、好適には、例えばヤシ油脂肪酸エチルエステルスルホン酸ナトリウム等が用いられる。

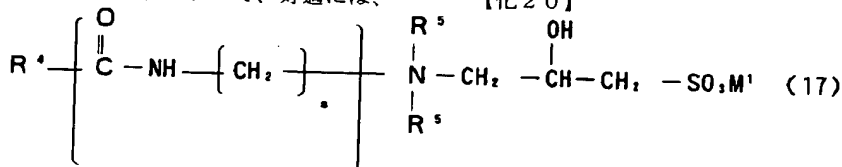
【0030】(4) 下記一般式(15)により表されるアルキルスルホン酸塩類

【化18】



[式中R⁶及びR⁷はそれぞれ、互いに独立して、ヒドロキシル基を含む、又は含まない、炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M²はアルカリ金属、又はアルカノールアミンを表す。]

一般式(16)の界面活性化合物において、好適には、



*アミンを表す。]

一般式(12)の好適な界面活性化合物としては、リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、及びリニアドデシルベンゼンスルホン酸等を用いることができる。

【0028】(2) 下記一般式(13)により表される高級脂肪酸アミドスルホン酸塩類

【化16】

※ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ脂肪酸メチルタウリンナトリウム、及びラウロイルメチルタウリンナトリウムなどが好ましく用いられる。

【0029】(3) 下記一般式(14)により表される

20 イセチオン酸塩類

【化17】

★[式中R⁶は、ヒドロキシル基を含む、又は含まない炭素数10～18のアルキル基、又はアルケニル基を表し、M²はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカノールアミンを表す。]

一般式(15)の界面活性化合物として、好適には、例えばパラフィンスルホン酸塩、又はα-オレフィンスルホン酸塩類等が用いられる。

【0031】(5) 下記一般式(16)により表されるスルホコハク酸塩類

【化19】

例えばジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等が用いられる。

【0032】3. 下記一般式(17)により表されるスルホベタイン型双性界面活性剤

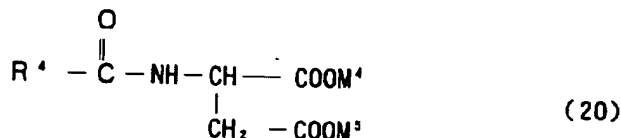
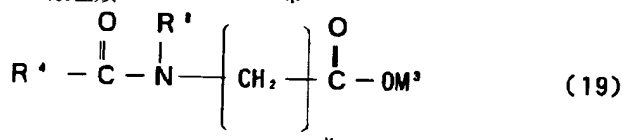
【化20】

[式中R⁴ は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R⁵ は水素原子、メチル基、又はエチル基を表し、sは2乃至は3の整数、M¹ はアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアルカノールアミンを表し、rは0又は1の整数を表す。]

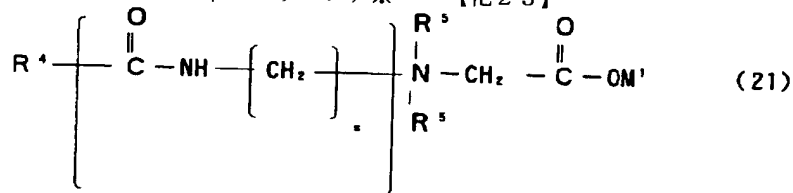
一般式(17)の界面活性化合物において、好適には、例えばラウリン酸アミドプロピルヒドロキシスルホベタイン及びラウリルヒドロキシスルホベタイン等が用いられる。

【0033】本発明のアルカノールアミド型界面活性剤は、硫黄原子を含まず、カルボキシル基を有する両性界面活性剤、アニオン界面活性剤或いは半極性界面活性剤に対して、従来の脂肪酸モノアルカノールアミドと同程度の増粘効果を有する。これらの界面活性剤を具体的に説明する。

【0034】1. 下記一般式(18)により表される脂肪酸、アルキルエーテルカルボン酸塩類



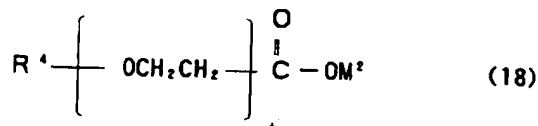
[式中R⁴ は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R⁵ はメチル基又はエチル基を表し、uは1～3の整数を表し、M³、M⁴、M⁵ はそれぞれ互いに独立に、水素原子、アルカリ金属原子、アルカノールアミン残基、又は塩基性アミノ酸残基を表す。] 一般式(19)及び(20)により表される界面活性化合物において、好適には、例えばラウロイルサルコシナトリウム、ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナ



[式中R⁴ は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、R⁵ は水素原子、メチル基又はエチル基を表し、sは2乃至は3の整数を表し、M¹ はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカノールアミン残基を表し、rは0又は1の整数を表す。]

一般式(21)の界面活性化合物において、好適には、

*【化21】



[式中R⁴ は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、M² はアルカリ金属又はアルカノールアミンを表し、tは0又は1～5の整数を表す。] 一般式(18)の界面活性化合物において、好適には、例えばラウリルエーテルカルボン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ヤシカリセッケンなどが用いられる。

【0035】2. 下記一般式(19)又は(20)で表されるN-アシルアミノ酸塩類

【化22】

※トリウム、N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリスチル-L-グルタミン酸モノナトリウム、N-パルミトイルアスパラギン酸ジエタノールアミン等が用いられる。

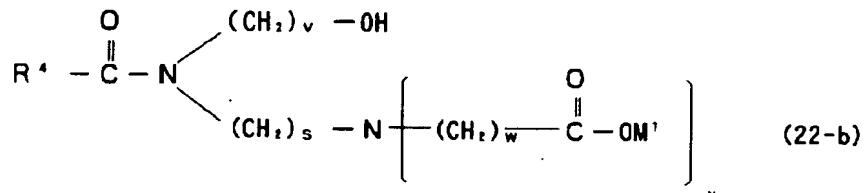
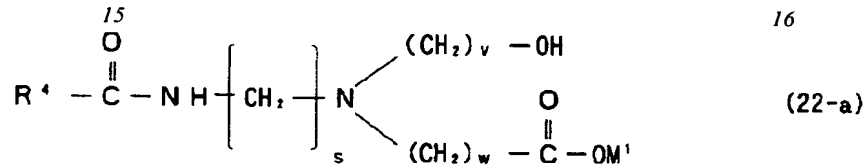
【0036】3. 下記一般式(21)により表される酢酸ベタイン型両性類

【化23】

例えばラウリルジメチル酢酸ベタイン、ヤシ脂肪酸アミドプロピルベタイン、及びミリスチン酸アミドプロピルベタイン等が用いられる。

【0037】4. 下記一般式(22-a)及び(22-b)により表されるアミドアミン型両性化合物類

【化24】



〔式(22-a)及び(22-b)中、 R^4 は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基を表し、 s は2乃至3の整数を表し、 v, w は、それぞれ互いに独立に、1～3の整数を表し、 M^1 はアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカノールアミンを表し、 y は1又は2の整数を表す。〕

これらは、通常イミダゾリニウムベタイン類と称される界面活性剤群を包含する。イミダゾリニウムベタイン型界面活性剤は、その合成経路の中間段階でイミダゾリン環が加水分解を起こし、上記一般式(22-1)乃至は(22-2)の構造を持つことが明らかにされている

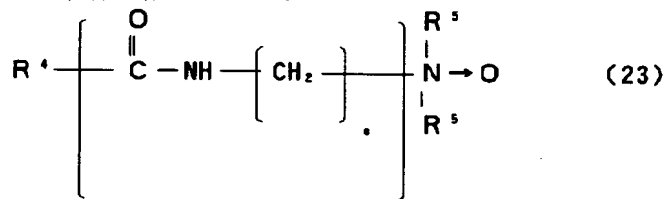
(例えば特公昭59-51532、特公昭35-476*

* 2, Cosmet Toiletries, Vol95, No11, p45-48, 198

0)。これらのアミドアミン型両性界面活性剤の好適例は、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-ラウロイル-N'-カルボキシメチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム、N-ヤシ脂肪酸アシル-N'-カルボキシエチル-N'-ヒドロキシエチルエチレンジアミンナトリウム等を包含する。

20 【0038】5. 下記一般式(23)により表される半極性型界面活性剤類

【化25】



〔式中 R^4 は炭素数10～18のアルキル基又はアルケニル基、 R^5 は水素原子、メチル基、又はエチル基、 s は2乃至3の整数、 r は0又は1の整数を表す。〕
一般式(23)の界面活性化合物において、好適には、例えばラウリルジメチルアミノオキシド、及びラウリン酸アミドプロピルアミノオキシド等が用いられる。

【0039】前述のように、カルボキシル基含有界面活性剤に対し、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、従来の脂肪酸モノアルカノールアミド化合物と同程度の増粘効果を有する。しかしながら本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は従来の脂肪酸モノアルカノールアミドに比較して、広い配合範囲において、低温安定性良好な洗浄剤組成物を構成することができるため、処方作成上有益なものであり、更に、従来の脂肪酸モノアルカノールアミドでは制御が困難であった低温安定性に優れた洗浄剤組成物を形成することができるという配合上非常に有益な特性を有する。

【0040】増粘効果を発揮させるための本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の配合量は、組み合わせる界面活性剤の種類によっても最適濃度は異なるが、組成

物中の総界面活性剤量の5重量%～50重量%を本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物が占める場合に、その増粘効果が顕著となり、より最適には総界面活性剤濃度の10重量%～30重量%が好ましい。総界面活性剤量の5重量%未満の配合量では、十分な増粘効果を発揮できないことがあり、総界面活性剤量の50重量%を越えて配合しても増粘効果は飽和してしまっている。これは本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の増粘効果が、総界面活性剤量の20重量%から30重量%において、増粘効果のピークを迎えその後減衰していくという性質によるものである。

40 【0041】好適例を示すなら、総界面活性剤濃度が20重量%の液体洗浄剤の場合、20重量%の内1重量%～10重量%を本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物が占めるとき、顕著な増粘効果が発現し、所望の粘度を示す比率を見出すことにより、低粘度から高粘度の液体洗浄剤組成物を調整することが可能である。場合によっては、多価アルコール類の様に減粘作用を示す物質及び/又は増粘剤として高分子増粘剤等を併用して組成物の粘度を、所望の粘度に調整することも可能である。

【0042】また、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、アニオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は双性界面活性剤及び／又は半極性界面活性剤との配合により、その配合組成物の粘度を上げるだけではなく、アニオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は双性界面活性剤及び／又は半極性界面活性剤の起泡を増強・安定化させる効果が発現することが実験的に確認された。

【0043】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の洗浄剤組成物への添加による起泡性の改善効果を得るためには、それに配合される界面活性剤の種類によっても異なるが、アニオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は双性界面活性剤及び／又は半極性界面活性剤の総重量100重量部に対して好ましくは5重量部～100重量部、更に好ましくは10重量部～40重量部、更に好ましくは25～35重量部の比率で混合することが望ましい。アニオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は双性界面活性剤及び／又は半極性界面活性剤の総重量100重量部に対して5重量部未満の配合では、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物による増泡効果および泡質のクリーミーさが本発明の脂肪酸アルカノールアミドを配合していない組成物のそれらと変わらず、添加効果が不明瞭になることがある。またその配合量が100重量部を越えた場合、泡質のクリーミーさは改善されるが、初期起泡力の増強が頭打ちになるか、或いは徐々に減衰する傾向を示すことがある。

【0044】従って、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物と、アニオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は双性界面活性剤及び／又は半極性界面活性剤から選ばれる少なくとも一種とを配合して、起泡力、泡質改善、増粘性の各種性能を最大限に発揮させるためには、界面活性剤総量の20～35重量%を本発明の脂肪酸アルカノールアミドで構成することが特に好ましい。また所望の洗浄剤が液体洗浄剤組成物である場合には、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を含む界面活性剤総量は、洗浄剤組成物に対して1重量%から50重量%の間に調整することが好ましい。本発明の脂肪酸アルカノールアミドを含む界面活性剤総量が1重量%未満では、活性剤純分が少なすぎて、泡立ち、増粘性に顕著な効果が得られないことがあり、またそれが、50重量%を越えた場合、液状を保持できないことがある。

【0045】両性、及び／又は双性界面活性剤類と本発明のアルカノールアミド化合物とを含む配合組成物を得る場合において、両性、双性界面活性剤類は、その製造の際に食塩等の無機塩が不可避免的に混入する場合があるが、本発明洗浄剤組成物には、両性、双性界面活性剤から、逆浸透膜、電気透析膜などの手段により脱塩したものをを用いても、その効果は変わらない。

【0046】更に、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、石鹼類との配合性に優れ、このため、石鹼水溶液に本発明アルカノールアミド化合物を添加することによって、石鹼類のクラフト点を降下させる効果があることが実験的に確認された。このため、本発明のアルカノールアミド化合物は、その添加による起泡性、粘度の改善のみならず、液体石鹼組成物の低温安定性の増強を含めた改質剤として特に有用であることが判明した。

【0047】液体石鹼組成物の低温安定性改善効果を発現させるために用いられる本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の配合量は、石鹼成分100重量%に対して10重量%以上にすることによって、添加効果が発現し、より好ましくは50重量部以上である。

【0048】また、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、液状洗剤だけではなく、固形洗剤に添加した場合、固形洗浄剤の成形作業性を高める効果や固形洗浄剤組成物の泡質、使用感の改善効果がある事が確認された。

【0049】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を化粧料に配合する場合には、本発明の効果を損ねない範囲で、必要に応じて化粧料成分として一般的に使用されているその他の界面活性剤、油分、保湿剤、紫外線吸収剤、アルコール類、キレート剤、pH調整剤、増粘剤、パール化剤、酸化防止剤、防腐剤、ふけ防止剤、色素、香料、アニオン性ポリマー、シリコン誘導体等の1種以上を配合することができ、それによってクリーム、化粧水、化粧乳液、口紅、ファンデーション、シャンプー、ヘアリンス、ヘアトリートメント、ヘアコンディショナー、及びコンディショニングブロー剤等を調製することができる。

【0050】

【実施例】本発明を下記実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0051】実施例1

N-ビス(ヒドロキシメチル)ープロピルーラウリン酸アミド(1a)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、及び蒸留装置を備えた容量1リットルの反応容器中に、ラウリン酸200.3g(1.00mol)と2-アミノ-2-エチルー1,3-プロパンジオール154.9g(1.30mol)とを仕込み、この混合物を窒素気流下で攪拌しながら160～170℃に昇温し、その後反応系を500mmHgに減圧し、生成する水を留去しながら160～170℃に加熱して4時間反応を進行させた。薄層クロマトグラフィーにより反応が完了したことを確認した後、反応混合物から、過剰の2-アミノ-2-エチルー1,3-プロパンジオールを留去するために、反応系内を1.0mmHgに減圧し、170℃に一時間加熱して脱アミンし、かつ計算量の2-アミノ-2-エチルー1,3-ブ

ロパンジオールを留去して、オキサゾリン化合物280.2gを得た。このオキサゾリン化合物をエタノール300mlに溶解し、攪拌しながら70℃に昇温した。この溶液に、蒸留水300mlを添加し、さらに90℃に昇温し、16時間加熱還流した。この反応混合物にエタノールを加え、エバポレーターを用いて、反応混合物中の過剰の水を共沸し脱溶媒したところ、常温で液状の反応生成物(1a)294.9g(収率97.8%)が得られた。

【0052】実施例1により得られた反応生成物を、¹H-NMR(CDCl₃ 溶媒)及びIR(neat)分析に供してその化学構造を同定した。図1に¹H-NMR分析結果を示す。図2に、図1の¹H-NMR吸収ピークと、化合物構造との対応を示す。図1及び図2から、実施例1の反応生成物が所望のN-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピルラウリン酸アミド(1a)であることが確認された。

【0053】実施例1により得られた反応生成物のIR分析結果を図3に示す。図3のIRチャートの所見では、3312cm⁻¹(O-H伸縮)、2925、2855cm⁻¹(C-H伸縮)、1650cm⁻¹(C=O伸縮)、1551cm⁻¹(N-H変角)、1462、1379cm⁻¹(C-H変角)、1065cm⁻¹(C-O伸縮)が観察され、この化合物1aが図2の記載の化学構造を有することが認められた。

【0054】実施例2

N-ビス(ヒドロキシメチル)-エチルラウリン酸アミド(1b)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置を備えた容量500mlの反応容器中に、ラウリン酸メチル128.6g(0.60mol)と2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール82.0g(0.78mol)とを仕込み、この混合物を窒素気流下で攪拌しながら120℃に昇温した。その後反応系を500mmHgに減圧し、生成するメタノールを留去しながら120~130℃に3時間加熱して反応させた。薄層クロマトグラフィーにより反応が完了したことを確認した後、反応混合物から過剰の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールを留去するために、反応系を1.0mmHgに減圧し、160℃に1時間加熱して脱アミンし、計算量の2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールを留去し、目的のアルカノールアミド(1b)とオキサゾリン化合物との混合物159.7gを得た。これをエタノール100mlに溶解し、攪拌しながら70℃に昇温した。この溶液に蒸留水100mlを添加し、さらに90℃に昇温し、16時間加熱還流した。この混合物にエタノールを加え、エバポレーターを用いて過剰の水を共沸脱溶媒したところ、常温で液状のアルカノールアミド(1b)162.8g(収率94.4%)が得られた。この反応生成物を実施例1と同時の分析に供して、こ

の反応生成物が、N-ビス(ヒドロキシメチル)-エチルラウリン酸アミド(1b)であることを確認した。

【0055】実施例3

N-ビス(ヒドロキシメチル)-メチルラウリン酸アミド(1c)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置を備えた容量300mlの反応容器中にラウリン酸120.2g(0.60mol)とセリノール71.1g(0.78mol)とを仕込み、この混合物を窒素気流下で攪拌しながら160℃に昇温した。その後反応系を500mmHgに減圧し、生成する水を留去しながら160~170℃で4時間反応させた。薄層クロマトグラフィーにより反応が完了したことを確認した後、反応混合物から過剰のセリノールを留去するため、反応系を1.0mmHgに減圧し、170℃に1時間加熱して脱アミンし、計算量のセリノールを留去し、オキサゾリン化合物138.4g(収率94.7%)を得た。還流冷却器を備えた500mlナスフラスコに得られたオキサゾリン化合物121.8g(0.50mol)を仕込み、エタノール50mlに溶解し、この溶液を攪拌しながら70℃に昇温した。この溶液に蒸留水100mlを添加し、さらに90℃に昇温し、16時間加熱還流した。得られた反応混合物にエタノールを加え、エバポレーターを用いて過剰の水を共沸脱溶媒した。常温で液状のアルカノールアミド(1c)128.3g(収率98.1%)が得られた。この反応生成物を実施例1と同様の分析に供し、この反応生成物が目的化合物、N-ビス(ヒドロキシメチル)-メチルラウリン酸アミド(1c)であることを確認した。

【0056】実施例4

N-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピルヤシ脂肪酸アミド(1d)の合成

温度計、還流冷却器、攪拌機、蒸留装置を備えた容量1lの反応容器中にヤシ油217.0g(0.33mol)と2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール154.9g(1.30mol)とを仕込み、この混合物を窒素気流下で攪拌しながら180℃に昇温し、4時間反応させた。薄層クロマトグラフィーにより反応が完了したことを確認した後、反応混合物中の過剰の2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールを留去するため、反応系を1.0mmHgに減圧し、170℃に1時間加熱して脱アミンし、計算量の2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールを留去し、オキサゾリン化合物とグリセリンとの混合物355.6gを得た。この混合物をエタノール100mlに溶解し、得られた溶液を攪拌しながら70℃に昇温した。この溶液に蒸留水100mlを添加しさらに90℃に昇温し、16時間加熱還流した。得られた反応混合物にエタノールを加え、エバポレーターを用いて過剰の水を共沸脱溶媒したところ、常温で液状のアルカノールアミド(1d)

とグリセリンの混合物360.4g(収率94.4%)
 が得られた。この混合物の一部を採取し、この試料から
 グリセリンを除去し、実施例1と同様の分析に供したと
 ころ、アルカノールアミド化合物が、目的化合物、N-
 ビス(ヒドロキシメチル)-プロピル-ヤシ脂肪酸アミ
 ド(1d)であることが確認された。

【0057】性能試験

1. 増粘性及び相溶性試験

A. 含硫黄型アニオンとの配合系における増粘性及び相 *

測定濃度 : 総界面活性剤20純分重量%
 測定pH : 7.0(クエン酸、水酸化ナトリウムで調整)
 測定温度 : 25℃
 粘度計 : B型粘度計(東機産業(株)製)

測定結果(単位: mPa・s)を表1に示す。

※【表1】

【0058】

※

	粘度(mPa・s)		
	本発明品	比較品	比較品
アルカノールアミド 配合量(%)	実施例4の最終 化合物(1d)	CDEA	CMEA
0	7	7	7
2	92	33	45
4	920	110	1600
6	19600	780	15600
8	312	3125	白濁

【0059】本発明のアルカノールアミド型界面活性剤
 は、常温で液状であり、CDEAと同等の良好なハンド
 リング性でありながら、SLESとの配合においてCD
 E Aと比較して非常に高い増粘効果を示し、これはCM
 E Aと同等の増粘効果であった。さらに、CMEAより
 低温安定性も高く、-5℃・1日保存においてCMEA
 を配合したものは白濁したのに対し、本発明のアルカ
 ノールアミド化合物を配合したものは全て透明溶解してい
 た。本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、含硫
 黄型アニオン界面活性剤に対し、優れた相溶性と増粘効

果とを示す事が確認された。

【0060】B. 含硫黄型双性界面活性剤との配合系に 30 おける増粘性及び相溶性試験

(ラウロイルアミドプロピルヒドロキシスルホベタイン) 本発明に係る実施例4の最終化合物(1d)、並び
 に比較化合物としてCMEA(ヤシ脂肪酸モノエタノール
 アミド)の各々を、LSB(ラウロイルアミドプロピ
 ルヒドロキシスルホベタイン、商標:ソフタソリンLS
 B:川研ファインケミカル社製)と配合し、得られた配
 合物について、増粘性及び相溶性試験を行った。

測定濃度 : 総界面活性剤20純分重量%
 測定pH : 7.0(クエン酸、水酸化ナトリウムで調整)
 測定温度 : 25℃
 粘度計 : B型粘度計(東機産業(株)製)

測定結果(単位: mPa・s)を表2に示す。

【0061】

【表2】

	粘度 (mPa・s)	
	本発明品	比較品
アルカノールアミド配合量 (%)	実施例 4 の最終化合物 (1 d)	CMEA
0	10	10
1	11	11
2	14.2	11.6
3	1200	560
4	2130	925
5	1140	白濁

【0062】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、常温において液状であり、良好なハンドリング性を有していたが、LSBとの配合物においては、CMEAと比較して、非常に高い増粘効果を示した。更に相溶性を検討すると、CMEAが5重量%の配合量で白濁したのに対して、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は透明に溶解しており、-5℃・1日保存においてCM*20

測定濃度 : 総界面活性剤 20 純分重量%

測定pH : 7.0 (クエン酸、水酸化ナトリウムで調整)

測定温度 : 25℃

粘度計 : B型粘度計 (東機産業 (株) 製)

測定結果 (単位: mPa・s) を表 3 に示す。

※【表 3】

【0064】

※

	粘度 (mPa・s)			
	ALE		CT-12	
	本発明品	比較品	本発明品	比較品
アルカノールアミド配合量 (%)	実施例 4 の最終化合物 (1 d)	CMEA	実施例 4 の最終化合物 (1 d)	CMEA
0	7.4	7.4	6.5	6.5
1	7.4	7.4	6.0	6.0
2	7.2	6.8	6.0	6.0
3	7.2	7.2	6.2	6.0
4	6.7	6.5	6.0	6.0
5	7.4	7.2	6.2	白濁
6	7.5	7.2	6.0	白濁
8	14.3	白濁	6.0	白濁

【0065】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、各種カルボン酸基含有アニオン界面活性剤との配合物において、CMEAと同様に増粘効果は示さなかった。しかしながら相溶性について対比すると、CMEA配合物が白濁する領域があるのに比較して、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物には白沈域は認められず透明に溶解しており、-5℃・1日保存においては、C

*EAを配合したものは白濁したのに対し、本発明の化合物 1 d を配合したものは、白沈することなく全て透明溶解していた。本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は含硫黄型両性界面活性剤に対して、優れた相溶性と増粘効果を有する事が確認された。

【0063】C. カルボアニオン型活性剤との配合系における増粘性及び相溶性試験

(N-ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム塩)

10 (N-やし油脂脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩) 本発明に係る実施例 4 の最終化合物 (1 d) 及び比較化合物としてCMEA (ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド) の各々と、ALE (N-ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム塩、商標: アラノンALE: 川研ファインケミカル社製)、及びCT-12 (N-やし油脂脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン塩、味の素 (株) 製) の各々とを配合し、これらの配合物について増粘性及び相溶性試験を行った。

MEAを配合したものは白濁したのに対し、本発明の化合物 1 d を配合したものは白沈することなく、すべて透明に溶解していた。本発明脂肪酸アルカノールアミド化合物は両性界面活性剤に対して優れた相溶性、及び非白沈性を有する事が確認された。

【0066】D. 両性界面活性剤との配合系における増粘性及び相溶性試験

本発明に係る実施例 4 の最終化合物 (1 d)、及び比較化合物として、CMEA (ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド) の各々と、アミド酢酸ベタイン型界面活性剤 LPB (ラウリン酸アミドプロピルベタイン、商標: ソフトゾリン LPB、川研ファインケミカル社製)、アミドアミン型両性界面活性剤 CH (2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタ*)

測定濃度 : 総界面活性剤 20 純分重量%
 測定 pH : 7.0 (クエン酸、水酸化ナトリウムで調整)
 測定温度 : 25℃
 粘度計 : B 型粘度計 (東機産業 (株) 製)

測定結果 (単位: mPa・s) を表 4 に示す。

※【表 4】

【0067】

※

	粘度 (mPa・s)					
	LPB		CH		CL	
	本発明品	比較品	本発明品	比較品	本発明品	比較品
アルカノールアミド配合量	実施例 4 の最終化合物 (1d)	CMEA	実施例 4 の最終化合物 (1d)	CMEA	実施例 4 の最終化合物 (1d)	CMEA
0	10.0	10.0	10	10	6.0	6.0
1	12.5	11.5	492	320	8.0	7.5
2	15.9	12.2	6950.0	4750.0	8.9	9.0
3	150.0	156.0	2100	白濁	9.0	白濁
4	650.0	430.0	370	白濁	16.2	白濁
5	3470.0	3840.0	白濁	白濁	112.0	白濁
6	6330.0	6430.0	白濁	白濁	439.0	白濁
8	356.0	白濁	白濁	白濁	756.0	白濁

【0068】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、常温で液状であり、良好なハンドリング性を有するものでありながら、各種カルボン酸基含有両性界面活性剤との配合物において、CMEA と同等の増粘効果を示した。更に相溶性について検討したところ、CMEA には白濁する濃度領域が広く存在するのに対して、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物の白濁領域はきわめてせまいものであった。また -5℃・1 日保存において、CMEA を配合したものは白濁したのに対し、本発明の化合物 1 d を配合したとき、室温下において透明な溶液であったものは、上記と同一条件下では白濁するこ

とはなく、きわめて低温安定性が高いものであった。本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、カルボキシル基を有する両性界面活性剤に対して優れた相溶性、非白濁性を有する事が確認された。

【0069】E. 半極性界面活性剤との配合系における増粘性及び相溶性試験

本発明に係る実施例 4 の最終化合物 (1 d) 及び比較化合物として CMEA (ヤシ脂肪酸モノエタノールアミド) の各々と、アミドアミンオキサイド型界面活性剤との配合物について、増粘性及び相溶性試験を行った。

測定濃度 : 総界面活性剤 20 純分重量%
 測定 pH : 7.0 (クエン酸、水酸化ナトリウムで調整)
 測定温度 : 25℃
 粘度計 : B 型粘度計 (東機産業 (株) 製)

測定結果 (単位: mPa・s) を表 5 に示す。

【0070】

【表 5】

	粘度 (mPa・s)	
	本発明品	比較品
アルカノールアミド配合 量 (%)	実施例4の最終 化合物 (1d)	CMEA
0	10.0	10.0
1	13.0	12.0
2	25.0	21.4
3	212.0	121.0
4	500.0	352.0
5	2100.0	2100.0
6	3300.0	3525.0
8	408.0	白濁

【0071】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、常温で液状であり、良好なハンドリング性を有するものでありながら、各種カルボン酸基含有両性界面活性剤との配合物において、CMEAと同等の増粘効果を示した。更に相溶性について対比すると、CMEA配合物が白濁する濃度領域を示すのに比較して、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は透明に溶解して白沈することがなく、-5℃・1日保存においても、CMEAを配合したものは白濁したのに対し、本発明の化合物1dを配合したものはすべて透明溶解し、白沈することはなかった。本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、半極性界面活性剤に対して優れた相溶性及び非白沈性を有する事が確認された。

【0072】2. 起泡力・毛束による使用感試験

本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を含有する洗浄剤について、その起泡力、及び毛束の洗浄試験をおこなった。以後表中に出てくる「泡質」及び「使用感試験」の試験結果の評価基準は下記の通りであった。

【0073】(1) 泡質

泡質はロスマイルズ測定管に発生した泡を下記の評価基準で評価した

非常に密 A
密 B

やや密 C
やや粗 D
粗 E
非常に粗 F

【0074】(2) 毛束洗浄による使用感試験

長さ30cmに切り分けた人毛を4.0~4.5g毎に束にして一端を紐で括って毛束を作成し、この毛束を下記条件で洗浄し、試用感を試験した。

洗浄条件

- 10 温度 40度
洗浄剤 0.5重量%のPOEラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩
洗浄条件 1時間超音波洗浄
すすぎ 15分間水道水ですすぎ、引き上げて軽く水をきる。

使用感試験

前記毛束に、各洗浄剤サンプル1gを添付した後、毛束を洗った時の泡立ち、指通り、感触を以下の基準で評価した。

- 20 5 非常に優れている
4 優れている
3 普通
2 やや劣る
1 劣る

【0075】(A) 含硫黄アニオン系界面活性剤との混合系の起泡力及び使用感試験

本発明に係る実施例1の最終化合物(1a)と、SLES(ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム)とを下記表6の配合比で配合して、その配合物の起泡力、泡質、毛束による洗浄使用感についての官能評価を行った。また配合した場合のロスマイルズ起泡力試験を行った。尚ロスマイルズ起泡力試験の各種条件は以下の通り

測定濃度 : 0.25純分重量%

測定温度 : 40℃の恒温

試験結果を表6に示す。

【0076】

【表6】

29

30

		比較品	本発明品				
SLES (%)		20	18	16	14	12	
実施例1の最終化合物(1a)の比率 (%)		0	2	4	6	8	
pH調整剤		pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	
精製水		to 100%	to 100	to 100%	to 100%	to 100%	
起泡力 (mm)	0分	183.7	193.0	194.0	199.2	199.7	
	5分	183.0	191.0	187.7	199.2	199.7	
	15分	179.5	190.0	185.2	196.7	196.7	
	30分	175.2	182.3	183.0	192.2	193.8	
泡質		E	B	B	B	A	
使用感試験		1	3	5	5	4	

【0077】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物(1a)は、SLESなどの含硫黄型アニオン性界面活性剤に添加された場合、高い増泡効果及び泡の安定性を向上する効果を示し、さらに使用感に優れた組成物を構成するという効果を示すことが確認された。

【0078】(B)カルボキシル型アニオン系界面活性剤との混合系の起泡力及び使用感試験

本発明に係る実施例1の最終化合物(1a)と、ALE(N-ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム塩、商標：アラノンALE：川研ファインケミカル社*

*製)とを下記表7の配合比で配合し、各配合物の起泡力、泡質、毛束による洗浄時の官能評価を行った。また配合した場合のロスマイルス起泡力試験を行った。尚ロスマイルス起泡力試験の各種条件は以下の通り

20 測定濃度 : 0.25純分重量%

測定温度 : 40℃の恒温

試験結果を表7に示す。

【0079】

【表7】

		比較品	本発明品				
ALE (%)		20	18	16	14	12	
実施例1の最終化合物(1a)の比率 (%)		0	2	4	6	8	
pH調整剤		pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	
精製水		to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	
起泡力 (mm)	0分	180.7	183.8	190.7	192.5	193.3	
	5分	177.3	183.8	191.3	192.5	193.7	
	15分	173.0	182.5	190.8	192.0	192.5	
	30分	169.3	181.7	189.7	190.2	191.0	
泡質		D	C	B	A	A	
使用感試験		3	4	5	5	5	

【0080】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物(1a)は、ALEなどのカルボキシル基含有アニオン性界面活性剤に添加された場合、高い増泡効果及び泡の安定性を向上する効果を示し、さらに、使用感に優れた組成物を構成するという効果を示すことが確認された。

【0081】(C)両性界面活性剤との混合系の起泡力及び使用感試験

本発明に係る実施例1の最終化合物(1a)と、比較化合物としてLMEA(ラウリン酸モノエタノールアミド)との各々を、アミド酢酸ベタイン型界面活性剤LP

B(ラウリン酸アミドプロピルベタイン、商標：ソフタゾリンLPB、川研ファインケミカル社製)、アミドアミン型両性界面活性剤CH(2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、商標：ソフタゾリンCH 川研ファインケミカル社製)、アミドアミン型両性界面活性剤CL(2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、商標：ソフタゾリンCL 川研ファインケミカル社製)の各々と、下記表8、9、10の配合比で配合し、得られた配合物の起泡力、泡質、毛

東による洗浄時の官能評価を行った。また配合した場合
のロスマイルス起泡力試験を行った。尚ロスマイルス起
泡力試験の各種条件は以下の通り

*測定温度 : 40℃の恒温
試験結果を表 8、9 及び 10 に示す。

【0082】

測定濃度 : 0.25 純分重量%

* 【表 8】

		比較品	本発明品				
LPB (%)		20	18	16	14	12	
実施例 1 の最終化合物 (1a) の比率 (%)		0	2	4	6	8	
pH調整剤		pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量	
精製水		to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	
起泡力 (mm)	0 分	180.0	186.2	189.2	187.7	184.5	
	5 分	180.0	186.2	189.2	187.7	184.5	
	15分	178.0	184.7	188.2	186.2	184.0	
	30分	175.2	183.8	186.2	184.5	181.8	
泡質		D	B	A	A	B	
使用感試験		2	4	5	5	4	

【0083】

20 【0084】

【表 9】

【表 10】

		比較品	本発明品	
CH (%)		20	18	16
実施例 1 の最終化合物 (1a) の比率 (%)		0	2	4
pH調整剤		pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量	pH=7.0 とする量
精製水		to 100%	to 100%	to 100%
起泡力 (mm)	0 分	173.2	177.3	181.7
	5 分	173.2	177.3	181.3
	15分	172.2	176.3	180.8
	30分	170.0	172.8	178.3
泡質		C	B	A
使用感試験		3	5	5

30

33

34

		比較品	本発明品			
CL (%)		20	18	16	14	12
実施例1の最終化合物(1a)の比率 (%)		0	2	4	6	8
pH調整剤		pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量
精製水		to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%
起泡力 (mm)	0分	169.3	179.5	178.0	182.8	181.5
	5分	169.3	179.5	178.0	182.8	181.5
	15分	166.2	178.7	175.8	182.8	180.3
	30分	162.3	176.0	173.3	179.5	179.7
泡質		B	A	A	A	A
使用感試験		3	5	5	5	5

【0085】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は、LPB、CH、CLなどのカルボキシル基含有両性界面活性剤と配合した場合、得られる配合物は、高い増粘効果及び起泡力、泡の安定性向上効果を示し、さらに使用感に優れた組成物を構成する作用を示すことが確認された。

【0086】D. 半極性界面活性剤との配合系の起泡力及び使用感試験

本発明に係る実施例1の最終化合物(1a)と、比較化合物としてLMEA(ラウリン酸モノエタノールアミド)の各々を、アミドアミンオキサイド型界面活性剤L*

*AO(ラウロイルアミドプロピルジメチルアミンオキサイド、商標：ソフタゾリンL AO、川研ファインケミカル社製)に、下記表11の配合比で配合して、起泡力、泡質、毛束による洗浄時の官能評価を行った。配合した場合のロスマイルス起泡力試験を行った。尚ロスマイルス起泡力試験の各種条件は以下の通り

測定濃度 : 0.25純分重量%

測定温度 : 40℃の恒温

試験結果を表11に示す。

【0087】

【表11】

		比較品	本発明品			
LAO (%)		20	18	16	14	12
実施例1の最終化合物(1a)の比率 (%)		0	2	4	6	8
pH調整剤		pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量	pH=7.0とする量
精製水		to 100%	to 100%	to 100%	to 100%	to 100%
起泡力 (mm)	0分	182.3	191.7	192.2	192.0	179.5
	5分	182.3	191.7	192.2	191.7	179.5
	15分	181.3	189.7	191.2	190.0	178.3
	30分	179.0	187.7	188.8	188.3	177.2
泡質		C	B	A	A	A
使用感試験		2	4	5	5	5

【0088】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物(1a)は、LAOなどの半極性界面活性剤に配合されたとき、高い増粘効果及び泡の安定性の向上効果を示し、さらに、使用感に優れた組成物を構成する効果を有することが確認された。

【0089】3. 脂肪酸塩類の溶解性改善試験

下記表12に記載の配合物を調製し、その配合物を80度まで昇温し、均一に溶解したことを確認し、その後、この溶解物を室温まで徐冷し、それを0度の恒温機中に

静置して、各サンプルの状態を目視で観察した。各サンプルに約1重量%のラウリン酸ナトリウム塩が配合されていた。判定基準は以下の通り

○ : 透明溶解している。

△ : クスミ・白濁(均一)が認められる。

× : 結晶が析出している。

試験結果を表12に示す。

【0090】

【表12】

35

36

		本発明品					比較品
ラウリン酸		0.90%	0.90%	0.90%	0.90%	0.90%	0.90%
水酸化ナトリウム		pH=10とする量	pH=10とする量	pH=10とする量	pH=10とする量	pH=10とする量	pH=10とする量
実施例4の最終化合物(1d)		0.50%	1.00%	2.00%	3.00%	4.00%	0
精製水		100%とする量	100%とする量	100%とする量	100%とする量	100%とする量	100%とする量
0℃ 保存 外観	1日目	○	○	○	○	○	×
	2日目	△	○	○	○	○	×
	3日目	×	○	○	○	○	×
	7日目	×	○	○	○	○	×

【0091】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物未添加の配合物は、0℃保存後1日でラウリン酸ナトリウム塩と思われる結晶の析出が発生した。本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を添加していくと、添加量の増加とともに配合物の低温安定性が上昇した。特に脂肪酸塩100重量部に対して、本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物100重量部以上を添加すると、0℃保存1週間でも透明溶液状を保っていた。従って本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物は脂肪酸塩類の低温安定性を増強させる事が確認された。

【0092】4. 脂肪酸固形石鹸配合物の試験

下記表13の組成に従って本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を含有する固形石鹸を試作し、各サンプルの使用試験を行った。製造工程において、所定量の石鹸チップを3本ロールに通して鉋屑状に形成した後、これを所定量の本発明の脂肪酸アルカノールアミドを添加して、ほぼ均一になるまで練り込み、3本ロールを3回通した後、押し出し機に仕込み押し出して、得られた石鹸棒を所定の金型で裁断した。試験用サンプルが得られた。押し出し時及び型打ちの際の作業性を、固形石鹸の*

*成形性として評価した。

◎ 押し出し機の流動性に優れ、型打ち時間問題無し
○ 押し出し機の流動性がやや劣る。或いは型離性が悪い
×

押し出し機の流動性が劣る。或いは型打ちが困難

【0093】また試作した固形石鹸サンプル、及び石鹸チップのみで固化した基準サンプルを、5名の評価者に使用させ、手洗い後の感触を以下の基準で評価し表記した。

3点 しっとり感を感じる

2点 ややしっとり感を感じる

1点 石鹸チップのみサンプルと同等

合計点が

5点以下 ×

6点～10点 ○

11点以上 ◎

試験結果を表13に示す。

【0094】

【表13】

		比較品	本発明品			
石鹸チップ		100.0%	99.5%	99.0%	98.0%	95.0%
実施例4の最終化合物(1d)		0	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%
成形性		○	○	◎	◎	○
手洗後の感触		×	○	◎	◎	◎

【0095】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物を添加することにより、固形石鹸使用後の「しっとり感」に大きな向上が認められた。しかし起泡性、泡質には大きな変化は認められなかった。

【0096】本発明の脂肪酸アルカノールアミド化合物

ハンドソープの組成

ラウリン酸	5.5%
ラウリン酸アミドプロピルアミンオキシド 30%溶液	3.0%
POE(3)ラウリルエーテル酢酸 30%水溶液	3.0%
塩化ベンザルコニウム 50%溶液	1.0%
塩化ベンゼトニウム 50%溶液	0.5%

と、各種界面活性剤との組成物を下記の通り作製し、その性能を評価した。

【0097】実施例5

下記組成の殺菌ハンドソープを調製した。

37	38
N-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピル-ラウリン酸アミド	2.0%
ヤシ脂肪酸イミダゾリニウムベタイン	9.5%
トリエタノールアミン	pH=7.8とする量
グリセリン	3.0%
精製水	全量を100%とする量

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このハンドソープ組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。

＊【0098】実施例6

下記組成のパール光沢ボディシャンプーを調製した

＊
ボディシャンプーの組成

ヤシ脂肪酸カリウム塩	4.0%
ラウリン酸アミドプロピルベタイン 30%溶液	15.0%
ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 25%溶液	20.0%
ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム 30%溶液	10.0%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-エチル-ヤシ脂肪酸アミド	3.0%
エチレングリコールジステアレート	2.0%
グリセリン	3.0%
クエン酸	pH=7.5とする量
EDTA・2ナトリウム	0.2%
メチルパラベン	0.2%
精製水	全量を100%とする量

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このボディシャンプー組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。

※【0099】実施例7

下記組成のシャンプーを調製した。

※
シャンプーの組成

ラウリン酸アミドプロピルアミンオキシド 30%溶液	26.7%
ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム 30%溶液	18.7%
ラウリル酸アミドプロピルベタイン 30%溶液	8.0%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-エチル-ラウリン酸アミド	2.0%
カチオン化セルロース	0.5%
ピロクトンオラミン	0.8%
メチルパラベン	0.2%
プロピルパラベン	0.1%
EDTA・2ナトリウム	0.2%
クエン酸	pH=6.2となる量
精製水	全量を100%とする量

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。このシャンプー組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。

★【0100】実施例8

下記組成の弱酸性透明ゲル状洗顔剤を調製した。

★
弱酸性透明ゲル状洗顔剤の組成

ラウロイル-N-メチル-β-アラニンナトリウム 30%溶液	9.6%
ミリスチル-N-メチル-β-アラニンナトリウム 30%溶液	46.1%
ラウリン酸アミドプロピルベタイン 30%溶液	30.0%
ラウリン酸アミドプロピルアミンオキシド 30%溶液	6.7%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-メチル-ラウリン酸アミド	3.0%
グルチルリチン酸ジカリウム	0.2%
クエン酸	pH=6.0とする量
精製水	全量を100とする量

上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。この洗顔剤組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られなかった。

【0101】実施例9

下記組成の弱酸性濃縮型台所洗剤を調製した

39

40

弱酸性濃縮型台所洗剤の組成

ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム 70%溶液	14.3%
ラウリン酸アミドプロピルアミンオキシド 30%溶液	33.3%
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	15.0%
POE(10)ラウリルエーテル	8.0%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピル-ヤシ脂肪酸アミド	2.0%
ヒドロキシエタンジホスホン酸 60%溶液	0.8%
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	1.0%
エタノール	5.0%
ジプロピレングリコール	5.0%
クエン酸	pH=6.5とする量

精製水

全量

*かった。

を100とする量上記成分を混合し、80℃まで加熱して均一に溶解後、冷却した。この濃縮台所洗剤組成物を-5℃・3日間保存したところ、外観に変化は見られな*

【0102】実施例10

下記組成の固形洗浄剤を調製した。

固形洗浄剤の組成

石鹼チップ	90.0%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピル-ヤシ脂肪酸アミド	5.0%
EDTA・2Na	0.1%
酸化チタン	0.1%
水溶性コラーゲン	4.8%

上記成分をブレンドミキサーに仕込み、均一そぼろ状に混合し、この混合物を3本ロール混練機に3回通し、さらに押し出し機から押し出して洗浄剤バーを形成し、型打ち※

※機で成形した。良好な成形性を示した。

【0103】実施例11

下記組成の弱酸性固形洗浄剤を調製した。

弱酸性固形洗浄剤の組成

アミソフトGS-11*(商標)	80.0%
N-ビス(ヒドロキシメチル)-プロピル-ラウリン酸アミド	8.0%
グリチルリチン酸ジカリウム	0.1%
酸化チタン	0.1%
精製水	11.8%

〔註〕*味の素株式会社製、N-ヤシ油脂脂肪酸・硬化牛脂脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム

上記成分をブレンドミキサーに仕込み、均一そぼろ状に混合し、この混合物を3本ロール混練機に3回通し、さらに押し出し機から押し出して洗浄剤バーを形成し、型打ち機で成形した。良好な成形性を示した。

【0104】

【発明の効果】本発明のアルカノールアミド型界面活性化合物、およびそれを含む界面活性剤組成物は、従来のアルカノールアミドが有する増泡効果、泡の安定性の向上などの性能を損なうことなく、常温で液状でありながら、各種界面活性剤に対して、従来のモノエタノールアミド型界面活性剤と同等の、又はより高い、すぐれた増

粘作用と、相溶性とを有しており、従って、ハンドリング性の良好な、高い増粘効果を有し、白沈することのない界面活性剤として、きわめて高い実用性を有するものである。

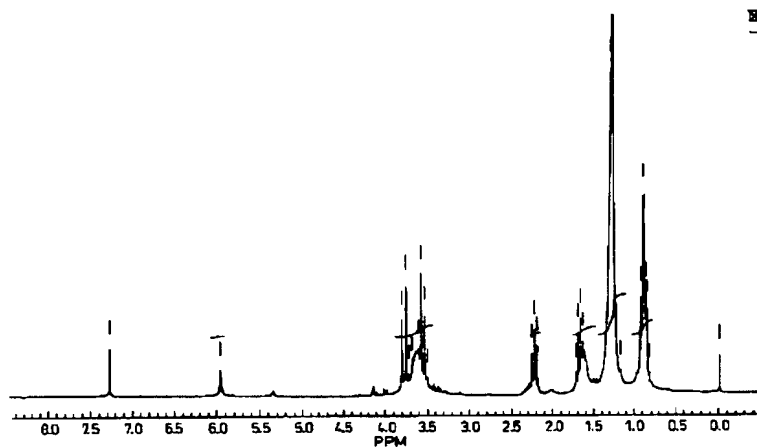
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアルカノールアミド化合物の一例の¹H-NMRチャート。

【図2】図1の¹H-NMRチャートの吸収ピークと化合物の化学構造との対応を示す説明図。

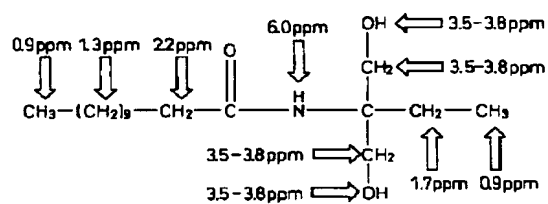
【図3】本発明のアルカノールアミド化合物の一例のIRチャート。

【図1】

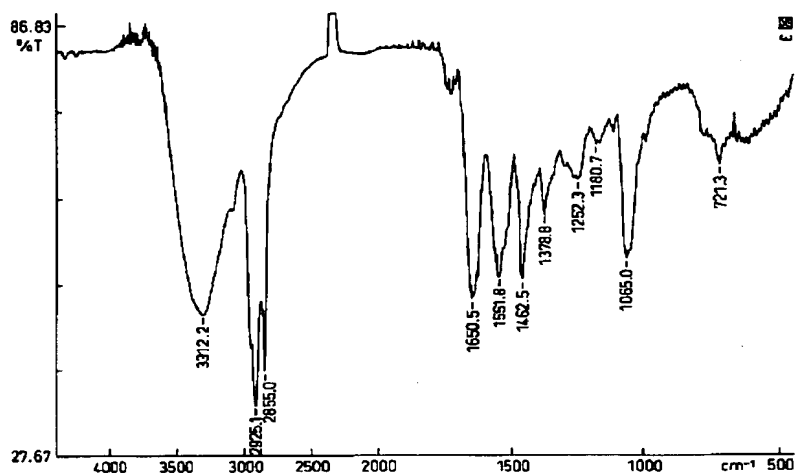


【図2】

図2



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AC302 AC482 AC532 AC641
AC642 AC662 AC712 AC852
AD132 BB04 BB05 BB06
BB07 CC38 DD23 DD27 EE07
4H003 AB03 AB05 AC13 AC16 AD04
AE05 AE06 DA01 DA02 DA17
EB05 EB14 ED02 FA16 FA17
FA18 FA30
4H006 AA01 AB68 BN10 BV22